

UNIVERSIDAD SAN FRANCISCO DE QUITO USFQ

Colegio de Ciencias e Ingenierías

**Desarrollo de catalizadores basados en Ni y Co en presencia de pectina
para la producción de Green Diesel a partir de aceites vegetales.**

Proyecto de Investigación

David Mateo Ortega Herrera

Ingeniería Química

Trabajo de fin de carrera presentado como requisito
para la obtención del título de
INGENIERO QUÍMICO

Quito, 5 de diciembre de 2024

UNIVERSIDAD SAN FRANCISCO DE QUITO USFQ

Colegio de Ciencias e Ingenierías

HOJA DE CALIFICACIÓN DE TRABAJO DE FIN DE CARRERA

**Desarrollo de catalizadores basados en Ni y Co en presencia de pectina
para la producción de Green Diesel a partir de aceites vegetales.**

David Mateo Ortega Herrera

Calificación:

Nombre del profesor, Título académico

José Ramón Mora, PhD

Firma del profesor:

Quito, 5 de diciembre de 2024

© DERECHOS DE AUTOR

Por medio del presente documento certifico que he leído todas las Políticas y Manuales de la Universidad San Francisco de Quito USFQ, incluyendo la Política de Propiedad Intelectual USFQ, y estoy de acuerdo con su contenido, por lo que los derechos de propiedad intelectual del presente trabajo quedan sujetos a lo dispuesto en esas Políticas.

Asimismo, autorizo a la USFQ para que realice la digitalización y publicación de este trabajo en el repositorio virtual, de conformidad a lo dispuesto en la Ley Orgánica de Educación Superior del Ecuador.

Nombres y apellidos: David Mateo Ortega Herrera

Código: 00323541

Cédula de identidad: 1720301140

Lugar y fecha: Quito, 5 de diciembre de 2024

ACLARACIÓN PARA PUBLICACIÓN

Nota: El presente trabajo, en su totalidad o cualquiera de sus partes, no debe ser considerado como una publicación, incluso a pesar de estar disponible sin restricciones a través de un repositorio institucional. Esta declaración se alinea con las prácticas y recomendaciones presentadas por el Committee on Publication Ethics COPE descritas por Barbour et al. (2017) Discussion document on best practice for issues around theses publishing, disponible en <http://bit.ly/COPETheses>.

UNPUBLISHED DOCUMENT

Note: The following capstone project is available through Universidad San Francisco de Quito USFQ institutional repository. Nonetheless, this project – in whole or in part – should not be considered a publication. This statement follows the recommendations presented by the Committee on Publication Ethics COPE described by Barbour et al. (2017) Discussion document on best practice for issues around theses publishing available on <http://bit.ly/COPETheses>.

Resumen

La dependencia de combustibles fósiles como fuente energética a nivel mundial conlleva una problemática por agotamiento o ausencia de fuentes de crudo y contaminación ambiental por las emisiones que implica la utilización de estos combustibles. Como alternativa, el presente estudio explora la producción de Green Diesel a partir de aceites vegetales, mediante el uso de catalizadores de níquel y cobalto en una base de pectina y utilizando acetato de amonio como fuente alternativa de hidrógeno. La optimización de este proceso se basó en la variación de la proporción de Ni y Co en el catalizador, el porcentaje utilizado de la fuente de hidrógeno y el tiempo de la reacción, evaluando los resultados en base a la reducción del pico de ésteres en el análisis de Infrarrojos por Transformada de Fourier (FTIR). Esta reducción corresponde a la transformación de los triglicéridos presentes en los aceites a productos de gran similitud a los alcanos que componen al diésel común. A través de ese y otros análisis se determinó que el uso del catalizador NiP al 5wt% con 8wt% de acetato de amonio es la ideal para la producción de GD de calidad con un rendimiento del 85.10% y una selectividad del 71.42%.

Palabras clave: Green Diesel, biocombustible, catalizadores, acetato de amonio, Ni y Co.

Abstract

The dependence on fossil fuels as an energy source globally represents a problem due to scarce or inexistent oil sources and environmental pollution caused by the emissions produced by using this type of fuel. As an alternative, this study explores the production of Green Diesel made from vegetable oils, using nickel and cobalt catalysts supported on pectin and trying ammonium acetate as an alternative hydrogen source. The optimization of this process was based on the variation of the proportion of Ni and Co in the catalysts, the percentage of the hydrogen source, and the reaction time; evaluating the results based on the reduction of the esters peak in the analysis with Fourier Transformed Infrared Spectroscopy (FTIR). This reduction corresponds to the transformation of triglycerides present in oils to products like alkanes which common diesel is composed of. Through that and other analysis it was determined that the use of 5wt% of the NiP catalyst with 8wt% of ammonium acetate is the ideal for producing good quality Green Diesel, showing a yield of 85.10% and a selectivity of 71.42%.

Key words: Green Diesel, biofuel, catalysts, ammonium acetate, Ni and Co.

Tabla de Contenido

1. Introducción.....	10
2. Metodología.....	15
2.1 Reactivos	15
2.2 Síntesis de catalizadores	15
2.3 Producción de GD	16
2.3.1 Sistema de producción de GD	17
2.4 Caracterización del GD obtenido	17
2.4.1 Análisis de Espectroscopía Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR). 18	
2.4.2 Cromatografía de Capa Fina (TLC).....	18
2.4.3 Pruebas de propiedades físicas	18
2.5 Caracterización de catalizador.....	20
2.5.1 Análisis Termogravimétrico (TGA).....	20
3. Resultados y Discusiones	21
3.1 Pruebas iniciales de las condiciones de reacción.....	21
3.1.1 Método optimizado.....	25
3.2 Efecto de la proporción Ni:Co en el proceso del producción de GD	25
3.3 Efecto de la pectina en el rendimiento del catalizador	27
3.4 Optimización del porcentaje másico de AA	28
3.5 Cinética de la reacción.....	29
3.6 Estabilidad del catalizador.....	31
3.7 Aplicación del método optimizado a otros aceites vegetales	32
3.8 Caracterización del GD obtenido	34
3.8.1 Análisis FTIR.....	34
3.8.2 Reducción del pico de ésteres en el análisis FTIR	36
3.8.3 Análisis TLC.....	36
3.8.4 Propiedades Físicas del GD.....	37
3.9 Caracterización del catalizador.....	38
3.9.1 Análisis TGA	38
4. Conclusiones.....	39
5. Referencias	40
6. Anexos	43

Índice de Tablas

<i>Tabla 1.</i> <i>Viscosidad dinámica y cinemática para GD y PD a 40°C</i>	37
--	----

Índice de figuras

Figura 1. Rutas de Desoxigenación de Ácidos Grasos	11
Figura 2. Porcentaje de reducción de emisiones de gases contaminantes producidas por BD y GD respecto al PD	12
Figura 3. Proceso de elaboración de los catalizadores.....	16
Figura 4. Sistema Inicial para la producción de GD	17
Figura 5. Viscosímetro de Oswald utilizado en el cálculo de viscosidad.	19
Figura 6. Diagrama de Bloques de síntesis del catalizador y producción de GD.	21
Figura 7. Comparación de FTIR de las pruebas de uso de AA y N ₂	22
Figura 8. Productos de la reacción atrapados en el condensador	23
Figura 9. Comparación de FTIR de los productos en el condensador y en la probeta de recolección.....	23
Figura 10. Diagrama comparativo de los sistemas empleados para la producción de GD	25
Figura 11. Comparación de FTIR de los productos usando los catalizadores de Ni y Co	26
Figura 12. Comparación de FTIR de los productos utilizando los catalizadores de Ni 27	
Figura 13. Comparación de FTIR de los productos variando el porcentaje másico de AA	28
Figura 14. Comparación de FTIR de los productos en diferente tiempo de reacción... 29	
Figura 15. Ajustes de orden 0 y 1 para la cinética de la reacción.	30
Figura 16. Comparación de FTIR de los productos según el reúso del catalizador	31
Figura 17. Comparación de FTIR de los productos utilizando PO y WO.....	33
Figura 18. Producto obtenido en la producción de GD	34
Figura 19. Espectro FTIR del GD obtenido	35
Figura 20. Comparación de FTIR de PD, SO GD y SO	35
Figura 21. Análisis TLC de GD, SO, BD y PD.....	36
Figura 22. TGA del catalizador NiP.....	38

1. Introducción

La demanda de combustibles ha crecido a nivel mundial durante los últimos años debido al aumento de la población y la creciente economía. De hecho, se espera que entre 2018 y 2050 la demanda de combustibles fósiles líquidos como el petrodiesel (PD) aumente más del 20% (Lucantonio et al., 2023). Esto representaría un posible déficit de combustibles a nivel mundial y una consecuente crisis energética. Además, los países con pocas o nulas fuentes de crudo, deberán optar por importar combustibles, contribuyendo a la crisis.

Este creciente aumento en la demanda de combustibles fósiles ha producido también una crisis ambiental por la excesiva emisión de gases contaminantes y/o de efecto invernadero como el monóxido y dióxido de carbono, los óxidos de nitrógeno, etc. De este modo, la temperatura global ha aumentado 1°C desde la Revolución Industrial y se espera que suba a 1.5°C en un futuro cercano (Choe et al., 2022), generando más sequías, aumento del nivel del mar, así como pérdida de ecosistemas y su biodiversidad.

Frente a los problemas causados por los combustibles fósiles, surge la búsqueda de combustibles renovables cuya obtención y uso sean más amigables con el medio ambiente. Una de las opciones más prometedoras es el Biodiesel (BD), un biocombustible de primera generación que se obtiene comúnmente a partir de la transesterificación de los triglicéridos presentes en aceites vegetales o grasas animales; reaccionando con alcoholes de cadena corta y un catalizador (Acosta et al., 2020).

Usando este proceso de transesterificación, el producto que se obtiene de la reacción es una mezcla de ésteres, los cuales han presentado varias complicaciones en su aplicación, debido principalmente a la existencia de los átomos de oxígeno en el grupo éster (RCCOR) en comparación con los hidrocarburos presentes en el PD, tal como describen

Aziz et al., esto compromete la calidad del BD como combustible, reduciendo su estabilidad térmica, sus valores de combustión y calentamiento, e implica la modificación de motores convencionales para su uso (2023). Además, el proceso de purificación del BD es muy costoso e implica la remoción de varias impurezas y subproductos como el glicerol (Estevez et al., 2022).

Basados en las complicaciones descritas con relación al uso del BD, en años recientes ha surgido el estudio de los biocombustibles de segunda generación como el Green Diesel (GD), el cual también se obtiene a partir de los triglicéridos de aceites vegetales y grasas animales, tanto comestibles, como no comestibles (Hájek et al., 2021), pero de manera distinta que el BD. La reacción más común por la cual se obtiene este combustible es la desoxigenación, que se puede dar por hidro-desoxigenación, descarboxilación y descarbonilación de los ácidos grasos provenientes de los triglicéridos (Rahmawati et al., 2023), como se observa en la Figura 1.

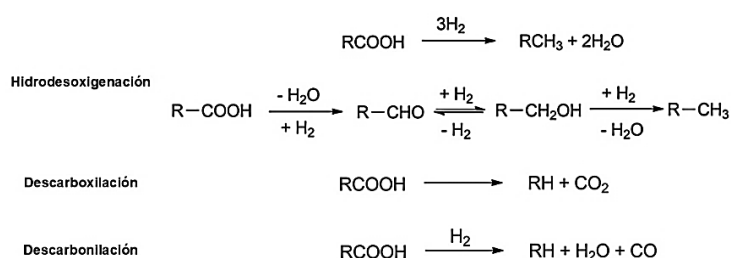


Figura 1. *Rutas de Desoxigenación de Ácidos Grasos.* (Editado de Rahmawati et al., 2023).

Es notable que el producto principal de las tres reacciones es un hidrocarburo, pudiendo así obtenerse combustibles líquidos de gran valor comercial por su facilidad de transporte, estabilidad en almacenamiento a largo plazo, baja toxicidad, alta densidad, impulsos específicos altos, entre otras características (Shorunov et al., 2021). Esto hace que el GD sea muy similar en composición al PD, por lo que no se necesitarían modificaciones en los motores para su uso y además se obtiene de fuentes renovables.

Cabe destacar que tanto el BD como el GD disminuyen la cantidad de emisiones de contaminantes al ser utilizados en comparación al petrodiesel, como se observa en la Figura 2.

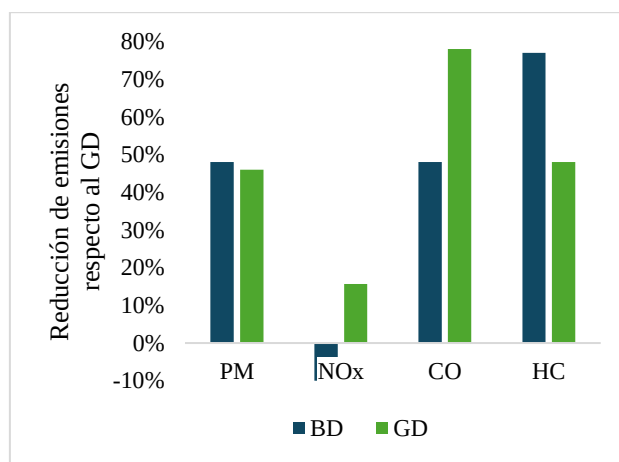


Figura 2. Porcentaje de reducción de emisiones de gases contaminantes producidas por BD y GD respecto al PD. (Basado en los artículos de Abdulkareem-Alsultan et al., 2019 y Knothe et al., 2006)

Comparando estos dos biocombustibles, se puede notar que el BD presenta mayores reducciones en las emisiones de HC y ligeramente en las emisiones de PM, sin embargo, tiene aumentos en las emisiones de NO_x a diferencia del GD que reduce todos los tipos de emisión, lo que lo hace una alternativa más amigable al medio ambiente.

El GD también posee propiedades beneficiosas como combustible; Lucantonio et al resaltan que, en comparación al PD y al BD, el GD posee valores caloríficos más altos, mayor densidad energética y número de cetano, viscosidad, lubricidad, punto de inflamabilidad, punto de enturbamiento, y estabilidad durante el transporte y almacenamiento (2023). Esto sumado a las ventajas previamente presentadas, establecen al GD como un excelente candidato para el reemplazo de combustibles fósiles.

La investigación para la producción eficiente de GD de calidad aún está en desarrollo. Para los catalizadores de la reacción de desoxigenación se intentó inicialmente utilizar metales nobles (Pt, Pd y Rh) o catalizadores sulfurados (CoMo, NiMo y NiW sulfurados) que resultaron efectivos, pero su alto costo y baja disponibilidad o la contaminación de azufre que presentaban sus productos no permitían llevar los procesos a escala industrial (Asikin-Mijan et al., 2023). De este modo, el enfoque se ha tornado al estudio de catalizadores con óxidos bimetálicos de transición en soportes de carbono y zeolitas que han demostrado cierta efectividad, facilidad de preparación y costo-efectividad.

Una mezcla común bimetálica para estos catalizadores es la de Ni y Co, ya que el níquel es propicio para la catálisis de la reacción de desoxigenación por descarbonilación por sus sitios ácidos (Abdulkareem-Alsultan et al., 2019) y el cobalto por las vías de descarbonilación y descarboxilación (Asikin-Mijan et al., 2023). Por lo que existen varios estudios del uso de uno o los dos metales en soportes de carbono para catalizadores de la producción de GD demostrando rendimiento y selectividad de hasta el 40% y el 98% respectivamente (Aziz et al., 2023), así como calidad del producto y estabilidad del catalizador en los reúsos (Khalit et al., 2021). Esto evidencia la efectividad de este tipo de catalizadores para la reacción.

Por otro lado, es conocido que en la ruta de hidro-desoxigenación para la reacción se provee de gas hidrógeno para reemplazar los grupos funcionales que contienen oxígeno en los reactivos (proceso de reducción). Por lo que el enfoque se ha tornado a las rutas de descarbonilación y descarboxilación, evitando así el alto costo y el peligro de explosión que representa el uso de H_2 (Karmann et al., 2017). Sin embargo, se ha ignorado el posible uso de una fuente alternativa de hidrógeno para la reacción que evite los problemas del uso de H_2 . Por ejemplo, Henpraserttae et al. han demostrado que utilizando catalizadores

en base de níquel se puede producir hidrógeno de manera dosificada a partir de fuentes de amoníaco en condiciones similares a las reacciones de producción de GD (2018), por lo que el uso de una de estas fuentes como el acetato de amonio (AA) podría ser útil en la producción del combustible.

De esta forma, utilizando un catalizador de Ni y Co en base de pectina durante la reacción de desoxigenación de los ésteres de aceites vegetales y utilizando una fuente alternativa de H como el AA, se podría obtener un alto rendimiento de GD de calidad, contribuyendo a la comunidad científica en la búsqueda de un método más sencillo y eficiente para la producción de este combustible.

Así mismo, evitando el uso de catalizadores de metales preciosos y gas hidrógeno, así como optimizando las variables del proceso se pueden reducir los costos de la reacción en comparación a los métodos utilizados en la actualidad, permitiendo que el escalamiento a nivel industrial de la reacción tenga mayor viabilidad. La producción eficiente de GD de calidad permitiría que este pueda reemplazar a los combustibles fósiles, y así se pueda obtener combustibles de fuentes renovables y que en su utilización presenten emisiones de gases contaminantes reducidas. Estos impactos constituyen un acercamiento a una posible revolución en la producción y utilización de combustibles a nivel mundial.

2. Metodología

La parte experimental de este trabajo fue realizada en los laboratorios de investigación de Ingeniería Química en la Universidad San Francisco de Quito y consta de la síntesis de los catalizadores, la producción de GD y la caracterización de ambos.

2.1 Reactivos

Para los catalizadores se utilizó nitrato de níquel (II) hexahidratado ($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$) al 98% de Alfa Aesar y nitrato de cobalto (II) hexahidratado ($\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$) al 99% de SRL como fuente de dichos metales, así como pectina cítrica de Brasil de La Casa de los Químicos como soporte para estos. La impregnación de los metales en el soporte requirió una solución de agua destilada y etanol absoluto de Scharlau en proporción volumétrica 1:1. Por otro lado, para la reacción de producción de GD se utilizó aceite comestible de soya (SO), aceite de piñón (PO) y aceite de cocina usado (WO) como fuentes de triglicéridos, siendo el último de estos obtenido de las cocinas de gastronomía de la USFQ. En adición, se utilizó AA ($\text{CH}_3\text{COONH}_4$) de Supelco como fuente alternativa de hidrógeno e inicialmente gas nitrógeno como atmósfera inerte para la reacción. Para la limpieza y recuperación del catalizador se utilizó cloroformo de Supelco como solvente.

En el caso de la cromatografía de capa fina (TLC) se utilizaron placas de sílice de Supelco y fases móviles de éter de petróleo y metanol, haciendo uso nuevamente del cloroformo para las diluciones de las muestras a analizar.

2.2 Síntesis de catalizadores

Los catalizadores fueron preparados mediante el método de impregnación húmeda en el que los nitratos de níquel y cobalto son puestos en solución para que los metales se adhieran a la superficie de la pectina. Para esto, se midió en una probeta 100mL de agua destilada y 100mL de etanol absoluto para formar 200mL de solución etanol/agua 1:1.

Después se pesaron las cantidades adecuadas de nitrato de níquel y nitrato de cobalto de acuerdo con las proporciones másicas 1:0, 1:0.5, 1:1, 0.5:1 y 0:1 en vasos de precipitación de 250mL y se añadió la solución preparada anteriormente y un agitador magnético. Después se inició la agitación de la solución a 250rpm a temperatura ambiente para disolver las sales metálicas y agregar 0,4g de pectina para la impregnación que duró 3 horas. Pasado el tiempo de impregnación se subió la temperatura a los 100°C para evaporar la solución acuosa hasta obtener un producto sólido en el que se encuentran los metales impregnados en la pectina. Este producto fue pasado a platos de aluminio y molido hasta obtener un polvo fino que pasaría a un proceso de calcinación en una mufla a 400°C por 5 horas. El producto obtenido fue de nuevo molido finamente obteniendo los catalizadores deseados. La Figura 3 corresponde a una representación gráfica de este proceso.

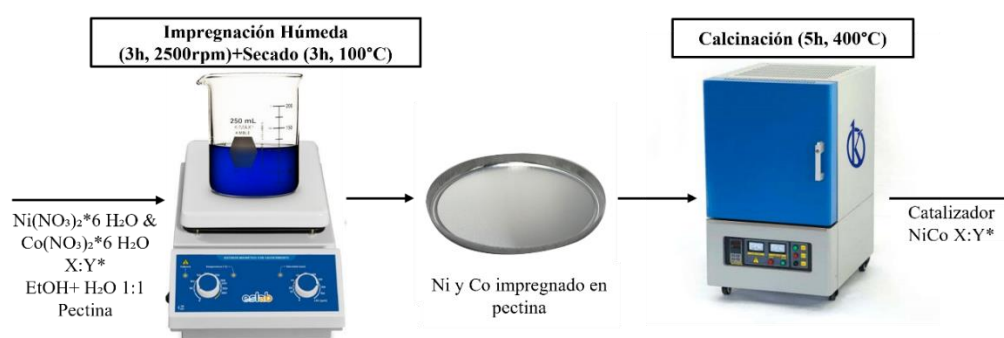


Figura 3. Proceso de elaboración de los catalizadores. (*X:Y corresponde a la proporción másica utilizada de $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ y $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ respectivamente.

Esta varía entre 1:0, 1:0.5, 1:1, 0.5:1 y 0:1).

2.3 Producción de GD

La producción de GD se evaluó inicialmente utilizando 10g de SO y 5wt% de los catalizadores y 10wt% de AA con respecto al aceite, en una reacción con condiciones fijas de temperatura de 350°C y agitación de 300rpm como es comúnmente reportado en la literatura (Khalit et al., 2021). Para esta fase se elaboró un diseño de experimentos

considerando diferentes parámetros de optimización y pruebas de otras variables. Estos corresponden a la proporción de níquel y cobalto en el catalizador, el porcentaje másico utilizado de AA, tiempo de reacción, estabilidad del catalizador en el reúso y el uso de diferentes aceites vegetales. Para el seguimiento de los experimentos se elaboró una matriz de datos en la que se muestra la variación de estos parámetros en cada experimento, correspondiente al Anexo A.

2.3.1 Sistema de producción de GD.

Inicialmente se utilizó un método que incluye el uso de gas nitrógeno (N_2) en un flujo continuo al sistema de la reacción para crear una atmósfera inerte. Tomando en cuenta esto y la formación de productos gaseosos se decidió utilizar un sistema de destilación simple para la reacción, en el que se incluye también un condensador con recirculación de agua fría. En el sistema se agregan los reactivos al balón de fondo plano, y luego este se conecta a un cabezal con un tubo de vidrio por el que entra el flujo de N_2 , y este a su vez está conectado al condensador con un codo de destilación a la salida. El producto final se recoge en una probeta, como se aprecia en la Figura 4.

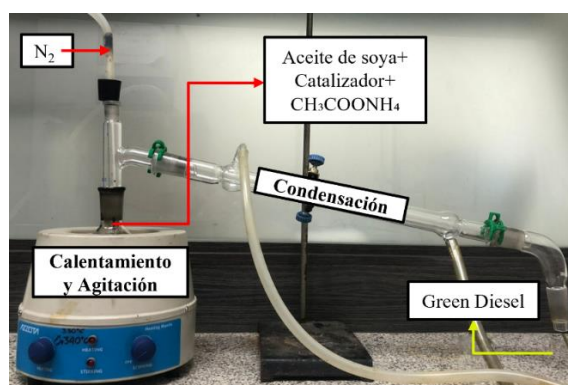


Figura 4. Sistema Inicial para la producción de GD

2.4 Caracterización del GD obtenido

Para determinar la calidad del GD obtenido en los experimentos se realizaron diferentes pruebas que incluyen métodos analíticos e instrumentales. Cabe destacar que para la fase

de producción se evaluó la producción de GD en base al cálculo del rendimiento y al análisis de Espectroscopía Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR) realizado para cada experimento. El resto de los análisis se realizó para la caracterización del mejor producto.

2.4.1 Espectroscopía Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR).

Los análisis por FTIR fueron llevados a cabo usando el equipo Agilent Cary 630 FTIR, mismo que se encuentra acoplado a un módulo de reflectancia total atenuada (ATR). Con estos análisis fue posible observar los diferentes enlaces y grupos funcionales de las muestras del GD obtenido al interpretar los picos de los espectros obtenidos. Como fue mencionado anteriormente, uno de los factores más importantes en la evaluación de cada experimento fue el análisis de los espectros FTIR obtenidos, sobre todo observando la reducción del pico de carbonilos (ésteres) presente en los aceites vegetales y cuya magnitud se traduce en una mejor calidad en el producto obtenido, como es posible observar en investigaciones similares (Khalit et al., 2021). De este modo, este análisis se convierte en una prueba rápida y confiable para asegurar la calidad del producto.

2.4.2 Cromatografía de Capa Fina (TLC).

El TLC corresponde a una herramienta de análisis usada comúnmente en el análisis de biocombustibles (Acosta et al., 2020) por su capacidad de demostrar la diferencia entre muestras orgánicas y cuyas manchas se traducen en diferentes grupos funcionales. Los análisis fueron llevados a cabo en platos de sílice con fases móviles de éter de petróleo y metanol en proporción 1:1 y 1:0 dependiendo de la polaridad de las muestras analizadas. Para revelar las manchas formadas se utilizó una pequeña cámara de yodo.

2.4.3 Pruebas de propiedades físicas.

Se realizaron pruebas de propiedades físicas del GD y compararlas con las del PD.

2.4.3.1 Densidad.

La densidad fue medida indirectamente a partir de la medida de la masa de 1000mL de la muestra en una balanza analítica con una temperatura dada del fluido y calculando el cociente entre la masa y el volumen de este. Esta prueba se realizó para el GD y el PD.

2.4.3.2 Viscosidad.

La viscosidad fue calculada utilizando un viscosímetro de Oswald con relación a la medición de esta propiedad para el agua a cierta temperatura y con datos tabulados. Este método fue determinado a partir de las ecuaciones presentadas por Mott y Untener (2015). Para calcular la viscosidad dinámica de cualquier líquido a cierta temperatura se puede utilizar la ecuación (1).

$$\mu_l = \mu_{H_2O} \frac{\rho_l t_l}{\rho_{H_2O} t_{H_2O}} \quad (1)$$

Donde μ_l es la viscosidad dinámica del líquido y μ_{H_2O} es la del agua, ρ_l es la densidad del líquido y ρ_{H_2O} la del agua, t_l es el tiempo que demora el líquido en bajar por gravedad desde el punto de inicio del viscosímetro (A) hasta su punto final (B) y t_{H_2O} es el tiempo para el agua. La estructura de este instrumento se muestra en la Figura 5.

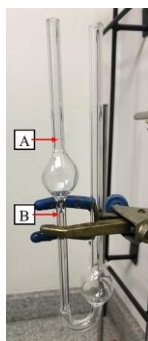


Figura 5. Viscosímetro de Oswald utilizado en el cálculo de viscosidad.

Tomando el tiempo para el agua y el líquido y considerando como constantes los datos de viscosidad y densidad del agua del libro de Mott y Untener se puede calcular la viscosidad

dinámica del líquido en cuestión y a partir de este valor se puede calcular también la viscosidad cinemática utilizando la ecuación (2).

$$v_l = \frac{\mu_l}{\rho_l} \quad (2)$$

Donde v_l corresponde a la viscosidad cinemática del líquido.

2.4.3.3 Punto de Inflamabilidad

Una propiedad importante de cualquier combustible es su punto de inflamabilidad que corresponde a la temperatura mínima en la que dicho combustible emite los suficientes vapores para ser encendido por una chispa (Fu, 2019). Es necesario conocer esta propiedad para tomar medidas en cuanto a la temperatura de almacenamiento de productos que podrían causar un incendio. Para determinar esta temperatura se aplicó una adaptación del método descrito por la American Society for Testing Materials (ASTM), en la que se calienta un combustible y con un termómetro se mide la temperatura que alcanza al formarse los vapores suficientes para hacer ignición con una chispa continua que se proporciona en el sistema (ASTM, 2007).

2.5 Caracterización de catalizador

Esta caracterización se realizó para el catalizador que resultó más efectivo en la producción de GD.

2.5.1 Análisis Termogravimétrico (TGA)

Este análisis se realizó con un termo-analizador gravimétrico STA8000 de PerkinElmer, utilizando 10mg de la muestra, en un rango de 50 a 1000°C, con incrementos de 30°C/min y 40mL/min de aire como gas de arrastre.

3. Resultados y Discusiones

Se realizó la reacción de producción de GD usando los catalizadores preparados de acuerdo con lo descrito en la sección 2.2. En la figura 6 se muestran las diferentes etapas del proceso.

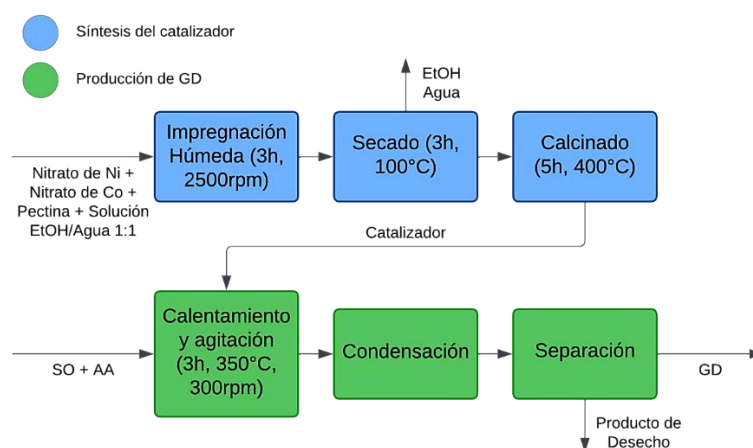


Figura 6. Diagrama de Bloques de síntesis del catalizador y producción de GD.

El diagrama mostrado responde a todas las etapas del proceso para cualquiera de los catalizadores preparados en todos los experimentos, sin embargo, las condiciones de cada etapa pueden variar según las indicaciones del experimento.

3.1 Pruebas iniciales de las condiciones de reacción

Los resultados obtenidos en esta fase fueron evaluados mediante análisis FTIR, considerando principalmente la reducción del pico de ésteres presente alrededor de los 1750 cm⁻¹ (Carey, 2006). Este pico está presente en el espectro de los aceites vegetales debido a los grupos -COOC- de los triglicéridos que los conforman (Acosta et al., 2020), por lo tanto, la reducción de este pico representa la desoxigenación de dichos compuestos y, por lo tanto, su transformación en hidrocarburos. Tomando en cuenta esto, se puede deducir que la reducción del pico de ésteres en los productos se traduce en la obtención de GD, cuya composición (similar al PD) es una mezcla de hidrocarburos.

Con esto en mente y para empezar con las pruebas, se procedió a analizar las condiciones para la reacción utilizando el catalizador NiCoP 1:0.5 que había demostrado ser efectivo en un resultado preliminar. Las condiciones que se pusieron a prueba fueron el uso del flujo de N_2 y el uso de AA, con el fin de demostrar que su utilización tenga un efecto positivo en la producción de GD. En la figura 7 se puede encontrar un gráfico comparativo entre los espectros FTIR de las pruebas mencionadas.

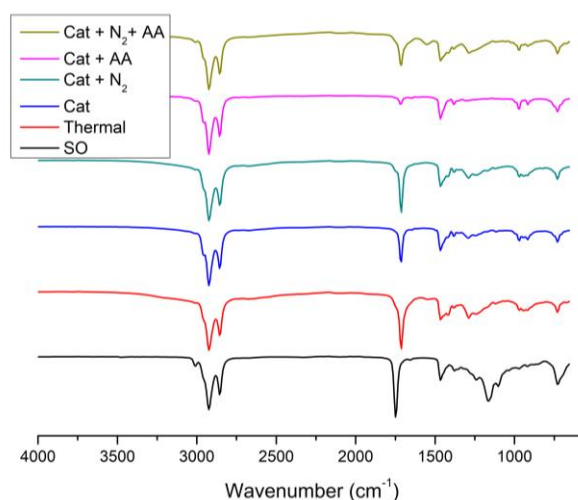


Figura 7. Comparación de FTIR de las pruebas de uso de AA y N_2 .

Observando el espectro del experimento térmico (thermal) y tomando en cuenta lo descrito con respecto a la reducción del pico de ésteres, se comprueba que no existe un cambio significativo con relación al aceite de soya, por lo que el uso de temperaturas elevadas no es suficiente para propiciar la reacción. Este comportamiento es similar al del uso del catalizador (cat) con el flujo de N_2 a pesar de lo esperado.

Por el contrario, se puede apreciar una reducción significativa del pico de ésteres en los experimentos en los que se usó el catalizador por sí solo, con AA y con el uso conjunto de AA y N_2 . Esta reducción es casi completa en el experimento en el que se usó catalizador y AA, pero se ve atenuada al complementarla con el flujo gaseoso, efecto que evidencia que el uso de este resulta negativo para la reacción.

Durante estos experimentos también fue notable que gran parte de los productos quedaba atrapada en el condensador, afectando su recolección como se observa en la figura 8.



Figura 8. *Productos de la reacción atrapados en el condensador*

Como una parte de los productos quedaba en el condensador y otra terminaba en la probeta de recolección, se realizó el análisis FTIR de ambos y se encontró un comportamiento interesante. Los espectros de estas pruebas se encuentran en la Figura 9.

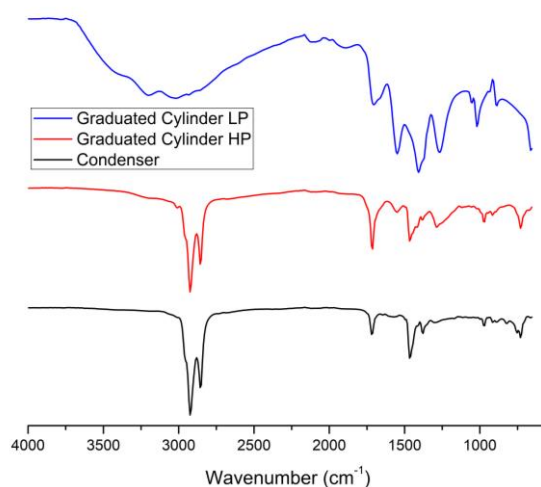


Figura 9. *Comparación de FTIR de los productos en el condensador y en la probeta de recolección*

En la probeta se recogen dos tipos de productos en fases líquidas separadas: el nombrado LP corresponde a la fase pesada que termina siendo un desecho de la reacción por su gran diferencia al producto deseado, y el producto HP es la fase liviana que tiene un perfil más similar al del GD. Es evidente que el producto en el condensador tiene una mejor calidad que el producto liviano que sale en la probeta, y considerando que el producto de la

probeta es el primero en aparecer, se puede afirmar que este tuvo menos tiempo para reaccionar y por eso no se muestra un gran cambio con respecto al SO. Por el contrario, el producto del condensador que se forma al final del tiempo de reacción tiene una mejor calidad, evidenciada por una mayor reducción del pico de ésteres.

Una posible razón de este comportamiento podría ser que el flujo continuo de N_2 estaba actuando como gas de arrastre, llevándose a los reactivos antes de que terminen de reaccionar. Taylor et al. demuestran que este gas puede funcionar de esta manera para técnicas como la Cromatografía de Gases acoplada a un Espectrómetro de Masas (GC-MS) en el análisis de muestras de crudo y otros combustibles (2023), por lo que, en la producción de GD este gas pudo haber funcionado de manera similar, pero con un efecto negativo para el proceso. Por esta razón se decidió optimizar el sistema de la reacción omitiendo el uso de este gas.

Por otro lado, el hecho de que los productos terminaban atrapados en el condensador podría deberse a dos factores: el tipo de compuestos que eran expulsados del balón donde ocurre la reacción por efecto del gas de arrastre y la temperatura del condensador generada por el flujo continuo de agua fría. Entre los compuestos que eran arrastrados al condensador podrían estar ácidos grasos como el ácido oleico que representa hasta el 25% de ácidos grasos insaturados en el aceite de soya (Jokic et al., 2013) y cuyo punto de fusión está alrededor de los 13°C (Liu et al., 2023), o en general ésteres sólidos a la temperatura del condensador. Es por esta temperatura por la que productos como los mencionados se solidificaban en esta parte del sistema y no bajaban a la probeta de recolección.

3.1.1 Método optimizado

Como parte de la optimización del sistema y de recursos en general, se comenzó por eliminar el flujo continuo de N_2 en la reacción, obteniéndose productos de mejor calidad y al mismo tiempo una reducción considerable de costo. Para el sistema optimizado se decidió omitir también el condensador por lo mencionado anteriormente, y observando que sin el flujo de N_2 los productos que salían del cabezal de destilación eran líquidos. De este modo también se ahorra también el consumo de agua y de energía para la bomba del condensador. Esto permitió obtener un sistema más adecuado y eficiente con el que se pudo llevar a cabo toda la fase de producción. En la Figura 10 se muestra un diagrama comparativo de los sistemas inicial y optimizados para la reacción.

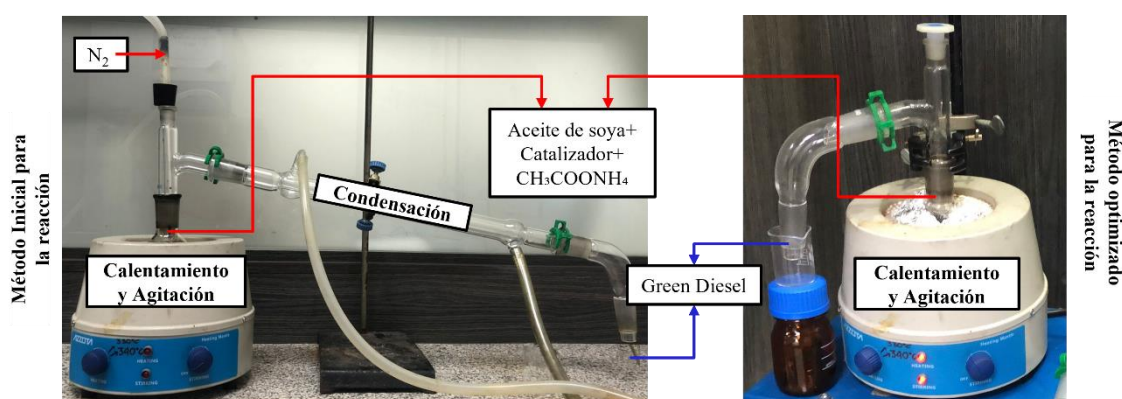


Figura 10. Diagrama comparativo de los sistemas empleados para la producción de GD

El último cambio realizado fue el reemplazo de la probeta de recolección al final del sistema por un matraz de fondo plano y así medir el rendimiento de la reacción en base a su masa y no a su volumen que está sujeto a la temperatura. De esta manera, con el sistema optimizado, se procedió a continuar con la fase de prueba/optimización.

3.2 Efecto de la proporción Ni:Co en el proceso del producción de GD

Nuevamente se puso a prueba los catalizadores de Ni y Co, esta vez con el sistema optimizado y se evaluó los resultados en base a los espectros FTIR de sus productos. Estos se pueden observar en la Figura 11.

Los metales Ni y Co se habían probado en los catalizadores por las propiedades catalíticas que han exhibido para este tipo de reacción (Abdul Razak et al., 2022), por lo que se varió su proporción para encontrar cual era la más adecuada para la obtención de GD. Como se observa en la Figura 11, el uso del AA sin catalizador (Thermal w/ AA) demuestra un gran cambio con respecto al SO, sin embargo, la reducción del pico no es la ideal. Además, se presenta un doble pico en la zona de carbonilos, por lo que probablemente se hayan formado ácidos carboxílicos cuyo pico de carbonilos se suelen presentar alrededor de los 1700 cm^{-1} cerca del pico análogo para los ésteres (Skoog et al., 2018).

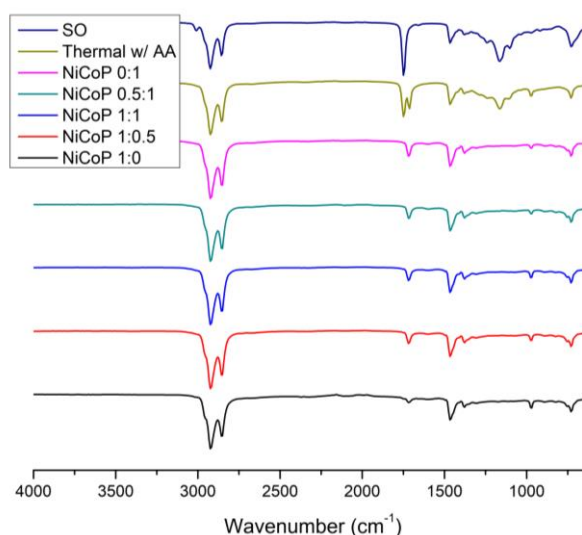


Figura 11. Comparación de FTIR de los productos usando los catalizadores de Ni y Co

Por otro lado, para el uso de todos los catalizadores se obtuvo una reducción casi completa del pico de ésteres. Aunque es evidente que la mayor reducción se dio con el uso del catalizador NiCoP 1:0, es decir, el catalizador que contiene únicamente Ni como metal. Para los catalizadores que contienen Co la reducción del pico fue menor, siendo el catalizador NiCoP 0:1 (solo Co) el de la menor reducción. Por esta razón, para las siguientes pruebas se escogió utilizar el catalizador de Ni, que de ahora en adelante pasará a llamarse NiP para evitar redundancias.

3.3 Efecto de la pectina en el rendimiento del catalizador

Conociendo que el catalizador NiP fue el más beneficioso para la reacción se decidió probar otras formas de este catalizador, omitiendo el uso de la pectina. Por esta razón también fue necesario sintetizar catalizadores de níquel sin pectina y nitrato de níquel calcinado como referencia. Para el primero de estos se agregó solo nitrato de níquel a la solución acuosa y se omitió el uso de pectina, mientras que para el segundo se calcinó el nitrato de níquel eliminando el proceso de impregnación húmeda.

Los catalizadores de Ni sin pectina fueron probados de la misma manera que los demás catalizadores en la producción de GD y los productos obtenidos fueron analizados por FTIR, como se observa en la Figura 12.

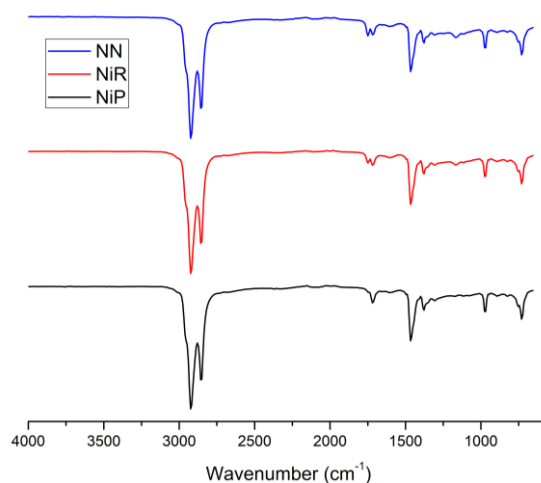


Figura 12. Comparación de FTIR de los productos utilizando los catalizadores de Ni

Al omitir el uso de la pectina en los catalizadores con y sin el proceso de impregnación (NiR y NN respectivamente) se obtiene una reducción similar a la del producto utilizando el catalizador NiP, no obstante, como en el caso de la utilización de AA sin catalizador, se forman de nuevo picos dobles en la zona de carbonilos que se traducen en la posible existencia de ácidos carboxílicos. La existencia de un solo pico con el uso del catalizador

NiP evidencia la importancia del uso de la pectina y el proceso de impregnación húmeda de Ni en este biopolímero.

3.4 Optimización del porcentaje másico de AA

Habiendo sido demostrada la utilidad del AA en la reacción, se procedió a variar el porcentaje másico utilizado para determinar su valor óptimo. Los análisis FTIR de los productos obtenidos en esta fase se encuentran en la Figura 13.

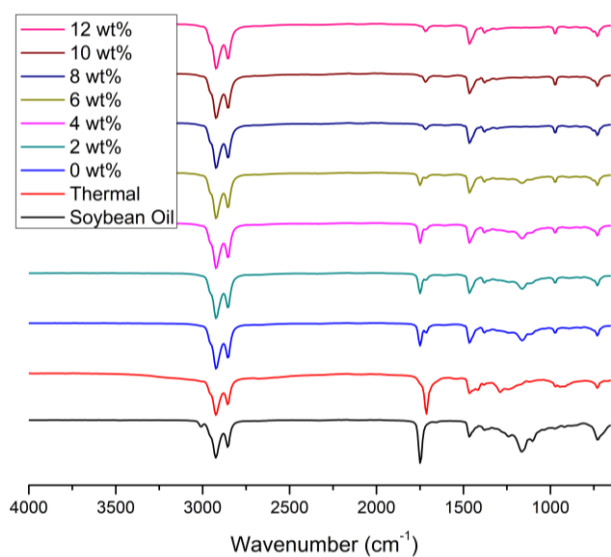


Figura 13. Comparación de FTIR de los productos variando el porcentaje másico de AA

Al variar el porcentaje másico de AA utilizado se puede observar una tendencia clara en el pico de ésteres: la reducción de este pico aumenta con la masa utilizada hasta llegar al 8 wt%; el uso de 10 y 12 wt% tienen la misma reducción por lo que su aplicación resulta fútil. Este comportamiento es similar al de la optimización de otras variables para la producción de GD en la literatura (Khalit et al., 2021), demostrando que existen casos en los que el aumento de los valores para dichas variables deja de influir en la reacción. De esta manera se determinó que el valor ideal de uso de AA corresponde al 8 wt%.

3.5 Cinética de la reacción

La cinética de la reacción se evaluó con un método experimental utilizando información de los espectros FTIR de los productos en diferentes tiempos. Dichos espectros pueden ser observados en la Figura 14.

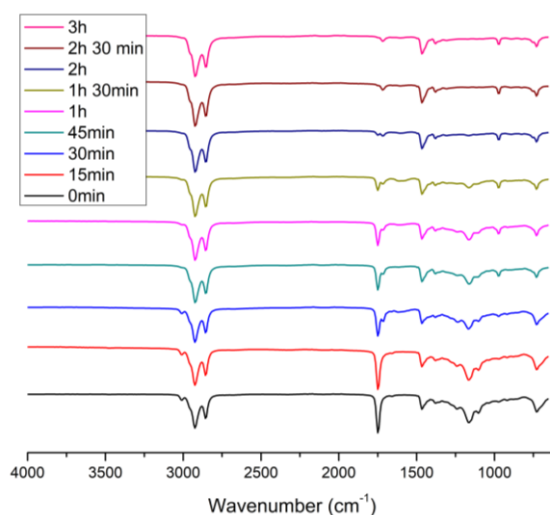


Figura 14. Comparación de FTIR de los productos en diferente tiempo de reacción

Con los experimentos realizados se pudo determinar que el tiempo ideal de reacción son 3h. Ahora, para analizar la cinética se analizó el área bajo la curva de dos zonas específicas: el área de los picos de carbonilos ($1800-1650\text{ cm}^{-1}$) que varía dependiendo de la intensidad de picos de ésteres y ácidos carboxílicos; y el área de los picos de alcóxido/alcanos (stretch) ($1500-1300\text{ cm}^{-1}$) que se mantiene más constante. La medición de estas áreas se realizó con la herramienta de análisis del programa OriginPro 8, normalizando la línea base para cada espectro. Una vez medidas las áreas se dividió el área de la zona variable para el área de la zona estable y se obtuvo el parámetro denominado "Intensidad" para el análisis de cinética. En la Figura 15 se puede observar la Intensidad graficada en función del tiempo y el ajuste para reacciones de orden 1 y 0.

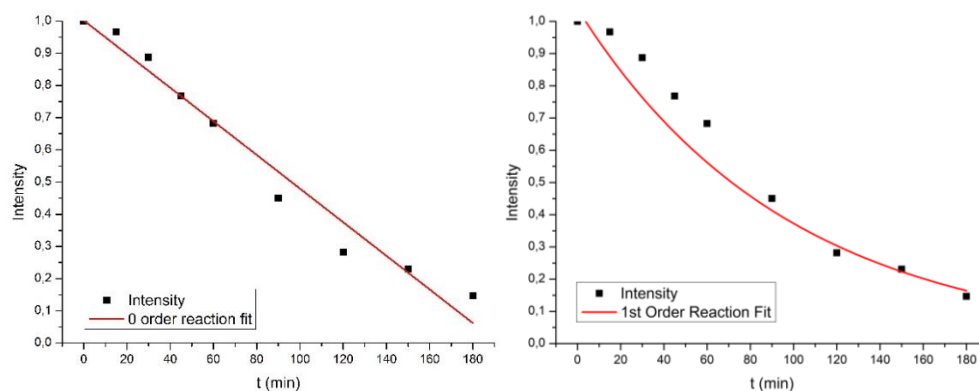


Figura 15. Ajustes de orden 0 y 1 para la cinética de la reacción.

Al realizar los ajustes de orden 0 y 1 para la cinética se obtuvieron factores de correlación (R^2) de 0.966 y 0.984 respectivamente. Este factor se traduce en qué tanto se acerca el ajuste a los datos experimentales, por lo tanto, al tener un factor R^2 más elevado, se puede afirmar que el ajuste más adecuado es el de 1er orden, mismo que corresponde al orden de reacción. La ecuación de la cinética para este orden fue tomada de un estudio similar (Ceran et al., 2024) y responde correctamente para esta reacción. Esta corresponde a la ecuación (3).

$$I_t = I_0 e^{-kt} \quad (3)$$

Donde I_t es la intensidad en el tiempo t , I_0 es la intensidad inicial y k es la constante cinética de reacción. El valor de esta constante obtenido en el ajuste es de 0.01024 ± 0.00062 con unidades de s^{-1} . En cinética clásica, que una reacción sea de primer orden significa que su velocidad depende solo de la concentración de un reactivo (Levenspiel, 1999). En este análisis de cinética, esto se traduciría en que la velocidad de la reacción depende únicamente de la existencia de carbonilos en el SO que es utilizado como materia prima, por esto la reducción de este pico en el FTIR es más lenta al final de la reacción.

3.6 Estabilidad del catalizador

Una vez optimizadas las condiciones para la reacción se procedió a evaluar la estabilidad del catalizador, mediante su recuperación y reúso en el mismo proceso. La Figura 16 corresponde a la comparación entre los análisis FTIR de cada reúso.

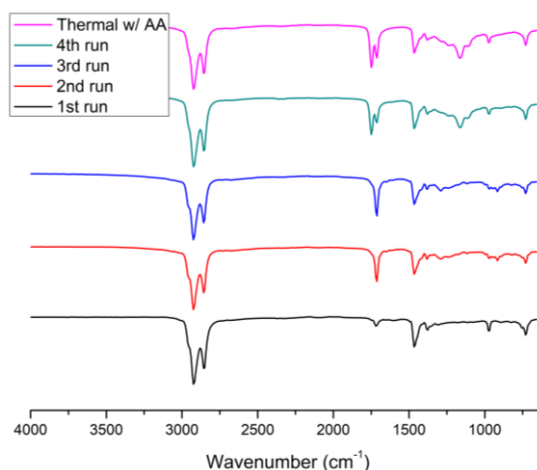


Figura 16. Comparación de FTIR de los productos según el reúso del catalizador

El espectro nombrado "1st run" corresponde al primer uso del catalizador NiP, tal como fue sintetizado según la metodología, mientras que los demás espectros corresponden a los experimentos con el mismo catalizador que ha sido recuperado de la anterior reacción. Es notable que a partir del segundo experimento la reducción del pico de ésteres disminuye en intensidad, lo que se traduce en el declive de la actividad catalítica. Para el cuarto experimento el espectro es muy similar al del uso de AA sin ningún catalizador por lo que se puede asegurar que para este reúso el catalizador se desactiva.

En otros estudios se encuentra que, algunos catalizadores para este tipo de reacción se mantienen activos en más reusos (Mahdi et al., 2021), por lo que se puede argumentar que existen factores que afectan al catalizador NiP deteriorando su capacidad y que podrían tratarse. Uno de estos factores es la formación de carbono y coque, misma que puede ocurrir por varios factores relacionados con la naturaleza del catalizador y las condiciones de reacción (Nugraha et al., 2022). En la reacción con las condiciones

optimizadas se encontró que se puede formar un promedio de 0.385 ± 0.093 g de carbono y coque con el primer uso, lo que representa un 76.99% de la masa añadida del catalizador. Esta cantidad confirma que dicha formación afecta a la reacción en los reúsos.

Por otro lado, el proceso de recuperación del GD y el catalizador podría no ser el ideal para preservar las propiedades de este último. Este proceso consta de subir la temperatura del sistema 10°C por 15 minutos después de la reacción, lo que facilita la recuperación del GD en el matraz al final del sistema y que el catalizador se cristalice en el balón. Este aumento de temperatura ha sido reportado previamente como propicio para la formación de carbono y coque (Mahdi et al., 2021).

Sin embargo, tomando a la reacción como una de tipo craqueo catalítico, también suele ocurrir que los catalizadores se desnaturalizan después del primer uso (Machado et al., 2023), por lo que un proceso de optimización enfocado en los factores anteriormente mencionados podría ser beneficioso para mejorar la estabilidad del catalizador.

3.7 Aplicación del método optimizado a otros aceites vegetales

Para culminar la fase de pruebas de la producción de GD se aplicó el método con las variables estudiadas en su valor óptimo para otros dos tipos de aceite vegetal. En primer lugar, se probó el método con el PO que fue obtenido por extracción soxhlet en el laboratorio a partir de semillas de *Jatropha curcas* conocido comúnmente como piñón. Este aceite no comestible ha sido utilizado en estudios similares para la producción de GD por su alto contenido en ácido oleico (Hongloi et al., 2022). El cultivo de esta planta se puede dar en terreno árido con baja disponibilidad de agua y el aceite obtenido de su semilla presenta excelentes cualidades para la formación de biocombustibles (Ranjit et al., 2021), por lo que su utilización representa una alternativa renovable y más amigable con el medio ambiente.

El otro aceite vegetal probado con el método optimizado fue el WO que corresponde al aceite de cocina usado. Este también tiene una amplia utilización como fuente de biocombustible (Caliskan et al., 2023) y supone el uso de desechos como materia prima, por lo que al usarlo en la producción de GD se contribuye a la sostenibilidad del proceso y a la economía circular. Para estos experimentos fue necesario añadir dos procesos de pretratamiento para el aceite por haber sido utilizado previamente en la cocina: una etapa de secado y otra de filtrado. Con esto se asegura que no existan impurezas y humedad en la reacción. Se realizaron los experimentos utilizando estos aceites, cuyos análisis FTIR se pueden encontrar en la Figura 17.

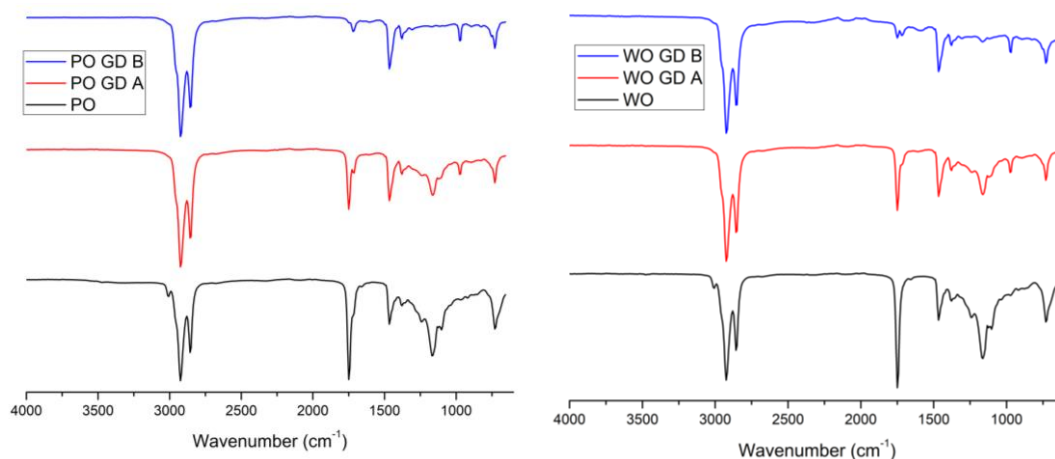


Figura 17. Comparación de FTIR de los productos utilizando PO y WO.

Los espectros FTIR del PO y del WO son similares al del SO presentado anteriormente, por lo que se esperaba que las condiciones optimizadas para este último funcionen de igual manera para el nuevo aceite. Sin embargo, al realizar el análisis del producto obtenido con este método se encontró que la reducción del pico de ésteres no era la esperada. Estas pruebas corresponden a los espectros titulados "PO GD A" y "WO GD A". Por la similitud de estos espectros al de las pruebas con bajo porcentaje de AA, se decidió realizar una segunda prueba con el 12wt% de AA y se obtuvieron los espectros "PO GD B" y "WO GD B". Estos espectros reflejan de mejor manera los resultados esperados y al

mismo tiempo la capacidad del AA de producir hidrógeno y reemplazarlo por el contenido de oxígeno en ambos aceites.

3.8 Caracterización del GD obtenido

El GD obtenido con las características fue obtenido a partir del SO con 8wt% de AA y 5wt% del catalizador NiP utilizando 350°C, 300rpm y 3h como condiciones para la reacción con el sistema optimizado. Este producto es de color dorado y con un olor similar al del PD y se forma con un mínimo de producto de desecho de color rojizo como se muestra en la Figura 18.



Figura 18. Producto obtenido en la producción de GD

La reacción tuvo un rendimiento del $85.095 \pm 1.131\%$ y una selectividad del $71.422 \pm 1.134\%$, valores que resultan bastante buenos para este tipo de reacción. Para caracterizar al producto de manera más profunda se realizaron los diferentes análisis propuestos en la sección 2.4.

3.8.1 Análisis FTIR

En esta sección se analiza a mayor profundidad el análisis FTIR del GD obtenido con las condiciones óptimas y su comparación con el SO y el PD. El espectro FTIR del GD se puede observar en la Figura 19.

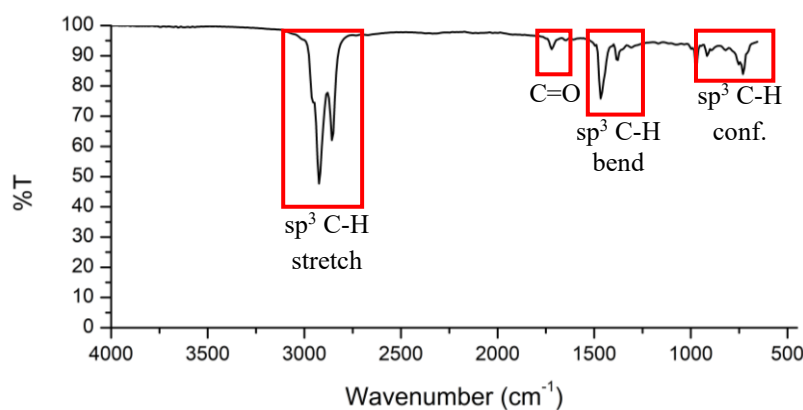


Figura 19. Espectro FTIR del GD obtenido

Los picos del FTIR del GD evidencian que en su composición solo existen enlaces C-H con hibridación sp^3 (Skoog et al., 2018), lo que corresponde a hidrocarburos como los que conforman al PD. A parte de estos picos solo queda el de carbonilos que como se ha visto anteriormente se reduce casi en su totalidad en comparación al espectro del SO. La comparación entre los espectros de GD, PD y SO se encuentra en la Figura 20.

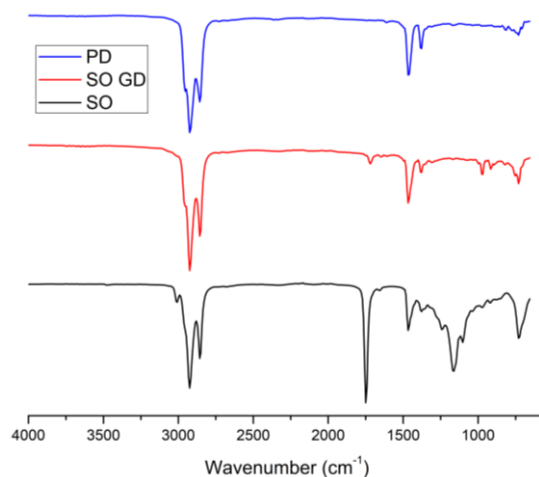


Figura 20. Comparación de FTIR de PD, SO GD y SO

Es apreciable que el espectro del GD de SO es muy similar al del PD, siendo la diferencia más notable el pico de carbonilos del GD, mientras que en la comparación de estos con el SO existen varias diferencias, por lo que se puede afirmar que el proceso ha logrado convertir exitosamente al SO en un producto de gran semejanza al deseado (PD).

3.8.2 Reducción del pico de ésteres en el análisis FTIR

Se puede cuantificar la reducción del pico de ésteres al determinar y estandarizar el área bajo la curva de la zona variable de picos (carbonilos) con el área de la zona estable, como se realizó para la cinética de la reacción. En el Anexo B se muestra esta cuantificación para los experimentos más notables.

3.8.3 Análisis TLC

Este análisis se realizó para comparar al GD con SO, BD y PD. Los resultados obtenidos se encuentran en la Figura 21.

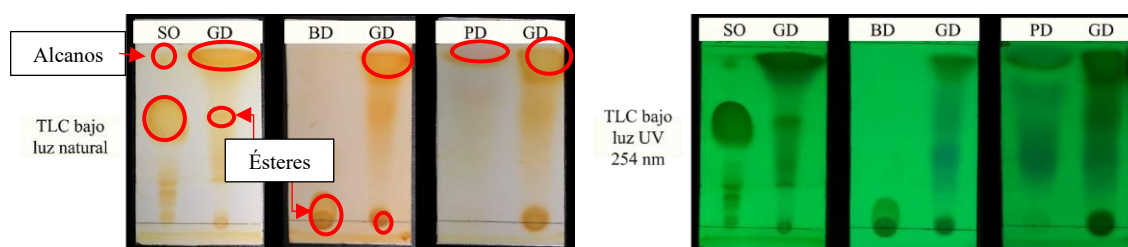


Figura 21. Análisis TLC de GD, SO, BD y PD

Los resultados obtenidos fueron observados con luz natural y en una cámara de luz UV (254nm) para poder elucidar mejor los patrones formados. En la comparación entre SO y GD se puede observar que ha habido un cambio completo en la composición del producto. La mancha de ésteres sigue en su lugar, pero se ha reducido casi por completo de manera similar al análisis FTIR. El mismo comportamiento se observa en la comparación de GD con BD, lo que tiene sentido sabiendo que el BD está compuesto por ésteres. Por último, al comparar al GD con el PD se tiene un patrón muy similar que se refleja sobre todo en la mancha de alcanos. Los resultados de este análisis confirman lo observado con el FTIR y demuestran la efectividad de la reacción para formar GD.

3.8.4 Propiedades Físicas del GD

Es importante conocer las propiedades del producto para poder compararlas con las del PD comercial. Esto permite deducir si el comportamiento del GD será el adecuado para usarlo como alternativa.

3.8.4.1 Densidad

Las pruebas de densidad del GD y el PD comercial se hicieron a temperatura ambiente (26°C) y a 40°C como es común para estándares de PD (ASTM, 2020). A temperatura ambiente, la densidad del GD tuvo un valor de $0.811 \pm 0.005 \text{ g/mL}$ mientras que para el PD fue de $0.840 \pm 0.001 \text{ g/mL}$. En la literatura se encuentra que la densidad del PD ronda los 0.836 g/mL (Razzaq et al., 2020), por lo que se puede comprobar que la medición realizada para el PD es bastante exacta y el valor para el GD se encuentra cercano. Los valores de densidad a 40°C para el GD y el PD fueron de $0.820 \pm 0.002 \text{ g/mL}$ y $0.829 \pm 0.002 \text{ g/mL}$ respectivamente.

3.8.4.2 Viscosidad

Para el cálculo de la viscosidad dinámica y cinemática de GD y PD se obtuvieron los valores que se observan en la Tabla 1.

Tabla 1. Viscosidad dinámica y cinemática para GD y PD a 40°C

Parámetro	Fluido	Valor	Unidades
Viscosidad dinámica	GD	0.818 ± 0.001	Centipoises
	PD	0.805 ± 0.001	Centipoises
Viscosidad cinemática	GD	0.998 ± 0.001	Centistokes
	PD	0.971 ± 0.002	Centistokes

Como es posible notar los valores son bastante similares para ambos parámetros, teniendo el GD valores un poco mayores lo que se traduce en un mínimo aumento en la resistencia al flujo.

3.8.4.3 Punto de Inflamabilidad

La medición del punto de inflamabilidad para el GD reveló que esta temperatura se encuentra a los 75°C. En la literatura se encuentra que el punto de inflamabilidad para el PD se encuentra alrededor de los 70°C (Fadaïro et al., 2021), lo que revela que esta propiedad también posee gran similitud a la del GD, mostrando que tiene la posibilidad de funcionar como una alternativa viable.

3.9 Caracterización del catalizador

Para la caracterización del catalizador se realizó un análisis TGA para mostrar su resistencia al flujo térmico.

3.9.1 Análisis TGA

El análisis TGA reveló el porcentaje del peso de la muestra en función del tiempo, como se puede observar en la Figura 23.

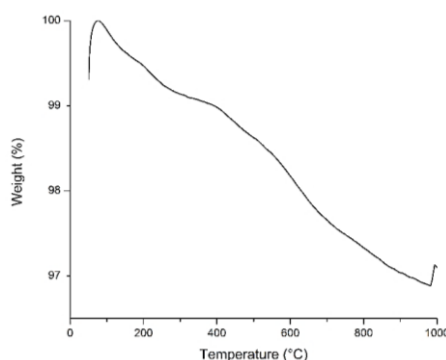


Figura 22. TGA del catalizador NiP

El peso de la muestra decrece al aumentar la temperatura, sin embargo, el porcentaje mínimo al que llega la muestra es 96.89%, lo que significa que el catalizador es bastante estable en términos de aumento de temperatura y masa. En otros estudios se presentan comportamientos similares en cuanto al TGA de diferentes catalizadores, con la diferencia de que el porcentaje de peso cae hasta por debajo del 90% (Abdul Razak et al., 2022), lo que representa una ventaja para el catalizador NiP.

4. Conclusiones

Durante este estudio se logró elaborar diferentes catalizadores de Ni y Co en base de pectina que fueron probados para la reacción de producción de GD. La fase de pruebas permitió determinar que: el catalizador óptimo para la reacción es el NiP al 5wt%, las condiciones óptimas para la reacción son 3h a 350°C y 300rpm sin necesidad de flujo de N₂ o un condensador para los productos, se necesita 8wt% de AA para maximizar la calidad del GD y 12wt% para PO y WO, la reacción es de primer orden, y el catalizador se desnaturaliza en el tercer reuso.

Se demostró que la reducción del pico de ésteres en los espectros FTIR de los productos tiene una relación directa con la transformación de los triglicéridos y ácidos grasos en los aceites hacia hidrocarburos como los que componen al PD. El producto final logró una reducción casi completa de este pico, lo que, acompañado con las evidencias del análisis TLC, demuestran que el producto obtenido cambió completamente respecto a su materia prima y se asemeja más al producto esperado. Las semejanzas del GD con el PD se observan también en sus propiedades físicas (densidad, viscosidad y punto de inflamabilidad) tan similares. El rendimiento de $85.095 \pm 1.131\%$ y la selectividad de $71.422 \pm 1.134\%$ comprueban que la producción con el método utilizado es eficiente.

Finalmente, con el TGA del catalizador NiP se pudo constatar la estabilidad del catalizador en cuanto aumento de temperatura y pérdida de masa, conservando el 96.89% de esta aún a los 1000°C. Todo esto permite concluir que el método propuesto en este estudio permite obtener GD con buenas propiedades cualitativas y cuantitativas, por lo que permite considerarlo como una gran alternativa al PD.

5. Referencias

- Abdul Razak, N. A., Mijan, N. A., Taufiq-Yap, Y. H., & Derawi, D. (2022). Production of green diesel via hydrogen-free and solventless deoxygenation reaction of waste cooking oil. *Journal of Cleaner Production*, 366. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2022.132971>
- Abdulkareem-Alsultan, G., Asikin-Mijan, N., Lee, H. V., Rashid, U., Islam, A., & Taufiq-Yap, Y. H. (2019). Review on thermal conversion of plant oil (Edible and inedible) into green fuel using carbon-based nanocatalyst. In *Catalysts* (Vol. 9, Issue 4). <https://doi.org/10.3390/catal9040350>
- Acosta, P. I., Campedelli, R. R., Correa, E. L., Bazani, H. A. G., Nishida, E. N., Souza, B. S., & Mora, J. R. (2020a). Efficient production of biodiesel by using a highly active calcium oxide prepared in presence of pectin as heterogeneous catalyst. *Fuel*, 271, 117651. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.fuel.2020.117651>
- Asikin-Mijan, N., Juan, J. C., Taufiq-Yap, Y. H., Ong, H. C., Lin, Y. C., AbdulKareem-Alsultan, G., & Lee, H. V. (2023). Towards sustainable green diesel fuel production: Advancements and opportunities in acid-base catalyzed H₂-free deoxygenation process. *Catalysis Communications*, 182. <https://doi.org/10.1016/j.catcom.2023.106741>
- ASTM. (2007). Standard Test Method for Flash and Fire Points by Cleveland Open Cup Tester. *Annual Book of ASTM Standards*, i.
- ASTM. (2020). ASTM D975-20b: Standard Specification for Diesel Fuel. *ASTM International*.
- Aziz, I., Sugita, P., Darmawan, N., & Dwiatmoko, A. A. (2023). Synthesis of Green Diesel from Palm Oil Using Nickel-based Catalyst: A Review. *Jurnal Kimia Valensi*, 9(1). <https://doi.org/10.15408/jkv.v9i1.26488>
- Caliskan, H., Yildiz, I., & Mori, K. (2023). Production and Assessment of New Biofuels from Waste Cooking Oils as Sustainable Bioenergy Sources. *Energies*, 16(1). <https://doi.org/10.3390/en16010463>
- Carey, F. A. (2006). *Química Orgánica* (VI). McGraw Hill.
- Ceran, Z. D., Demir, V., & Akgün, M. (2024). Optimization and kinetic study of biodiesel production from *Jatropha curcas* oil in supercritical methanol environment using ZnO/ γ -Al₂O₃ catalyst. *Biomass Conversion and Biorefinery*. <https://doi.org/10.1007/s13399-024-05307-9>
- Choe, C., Lee, B., & Lim, H. (2022). Sustainable and carbon-neutral green diesel synthesis with thermochemical and electrochemical approach: Techno-economic and environmental assessments. *Energy Conversion and Management*, 254. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2022.115242>
- Estevez, R., Aguado-Deblas, L., López-Tenllado, F. J., Luna, C., Calero, J., Romero, A. A., Bautista, F. M., & Luna, D. (2022). Biodiesel Is Dead: Long Life to Advanced Biofuels—A Comprehensive Critical Review. In *Energies* (Vol. 15, Issue 9). <https://doi.org/10.3390/en15093173>

- Fadairo, A., Adeyemi, G., Ogunkunle, T., Ling, K., Rasouli, V., Effiong, E., & Ayoo, J. (2021). Study the suitability of neem seed oil for formulation of eco-friendly oil based drilling fluid. *Petroleum Research*, 6(3). <https://doi.org/10.1016/j.ptlrs.2021.02.003>
- Fu, J. (2019). Flash points measurements and prediction of biofuels and biofuel blends with aromatic fluids. *Fuel*, 241. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2018.12.105>
- Hájek, M., Vávra, A., de Paz Carmona, H., & Kocík, J. (2021). The catalysed transformation of vegetable oils or animal fats to biofuels and bio-lubricants: A review. In *Catalysts* (Vol. 11, Issue 9). <https://doi.org/10.3390/catal11091118>
- Henpraserttae, S., Charojrochkul, S., Lawtrakul, L., & Toochinda, P. (2018). Ni-based Catalysts for Hydrogen Production from Ammonia Decomposition: Effect of Dopants and Urine Application. *ChemistrySelect*, 3(42). <https://doi.org/10.1002/slct.201802975>
- Hongloi, N., Prapainainar, P., & Prapainainar, C. (2022). Review of green diesel production from fatty acid deoxygenation over Ni-based catalysts. *Molecular Catalysis*, 523. <https://doi.org/10.1016/j.mcat.2021.111696>
- Jokic, S., Sudar, R., Svilovic, S., Vidovic, S., Bilic, M., Velic, D., & Jurkovic, V. (2013). Fatty acid composition of oil obtained from soybeans by extraction with supercritical carbon dioxide. *Czech Journal of Food Sciences*, 31(2). <https://doi.org/10.17221/8/2012-cjfs>
- Karmann, S., Follonier, S., Egger, D., Hebel, D., Panke, S., & Zinn, M. (2017). Tailor-made PAT platform for safe syngas fermentations in batch, fed-batch and chemostat mode with *Rhodospirillum rubrum*. *Microbial Biotechnology*, 10(6). <https://doi.org/10.1111/1751-7915.12727>
- Khalit, W. N. A. W., Asikin-Mijan, N., Marliza, T. S., Gamal, M. S., Shamsuddin, M. R., Saiman, M. I., & Taufiq-Yap, Y. H. (2021). Catalytic deoxygenation of waste cooking oil utilizing nickel oxide catalysts over various supports to produce renewable diesel fuel. *Biomass and Bioenergy*, 154. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2021.106248>
- Knothe, G., Sharp, C. A., & Ryan, T. W. (2006). Exhaust emissions of biodiesel, petrodiesel, neat methyl esters, and alkanes in a new technology engine. *Energy and Fuels*, 20(1). <https://doi.org/10.1021/ef0502711>
- Levenspiel, O. (1999). Chemical reaction engineering. In *Industrial and Engineering Chemistry Research* (Vol. 38, Issue 11). <https://doi.org/10.1021/ie990488g>
- Liu, W., Liao, K., Chen, Q., He, L., Liu, Y., & Kuwata, M. (2023). Existence of Crystalline Ammonium Sulfate Nuclei Affects Chemical Reactivity of Oleic Acid Particles Through Heterogeneous Nucleation. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 128(12). <https://doi.org/10.1029/2023JD038675>
- Lucantonio, S., Di Giuliano, A., Rossi, L., & Gallucci, K. (2023). Green Diesel Production via Deoxygenation Process: A Review. In *Energies* (Vol. 16, Issue 2). <https://doi.org/10.3390/en16020844>
- Machado, N. T., Mota, A. de A. M. da, Santanna, J. da S., Gama, V. de J. P. da, Zamian, J. R., Borges, L. E. P., & Mota, S. A. P. da. (2023). Catalytic Cracking of Palm Oil:

- Effect of Catalyst Reuse and Reaction Time of the Quality of Biofuels-like Fractions. *Energies*, 16(20). <https://doi.org/10.3390/en16207063>
- Mahdi, H. I., Bazargan, A., McKay, G., Azelee, N. I. W., & Meili, L. (2021). Catalytic deoxygenation of palm oil and its residue in green diesel production: A current technological review. In *Chemical Engineering Research and Design* (Vol. 174). <https://doi.org/10.1016/j.cherd.2021.07.009>
- Mott, R. L., & Untener, J. A. (2015). *Applied Fluid Mechanics* (VII). PEARSON.
- Nugraha, R. E., Sunarti, A. R. Y., Tehubijuluw, H., & Mumtazah, Z. (2022). EFFECT OF CATALYST PROPERTIES ON THE DEOXYGENATION REACTION OF VEGETABLE OIL AND MODEL COMPOUND TO PRODUCE DIESEL RANGE HYDROCARBON FUELS: A REVIEW. *Jurnal Kimia Riset*, 7(1). <https://doi.org/10.20473/jkr.v7i1.35974>
- Rahmawati, Z., Santoso, L., McCue, A., Azua Jamari, N. L., Ninglasari, S. Y., Gunawan, T., & Fansuri, H. (2023). Selectivity of reaction pathways for green diesel production towards biojet fuel applications. In *RSC Advances* (Vol. 13, Issue 20). <https://doi.org/10.1039/d3ra02281a>
- Ranjit, P. S., Chintala, V., Babu, A. V., & Singh, Y. (2021). *Jatropha curcas*. In *Properties and Uses of Vegetable Oils*. <https://doi.org/10.48175/ijarsct-15049>
- Razzaq, L., Farooq, M., Mujtaba, M. A., Sher, F., Farhan, M., Hassan, M. T., Soudagar, M. E. M., Atabani, A. E., Kalam, M. A., & Imran, M. (2020). Modeling viscosity and density of ethanol-diesel-biodiesel ternary blends for sustainable environment. *Sustainability (Switzerland)*, 12(12). <https://doi.org/10.3390/su12125186>
- Shorunov, S. V., Zarezin, D. P., Samoilov, V. O., Rudakova, M. A., Borisov, R. S., Maximov, A. L., & Bermeshev, M. V. (2021). Synthesis and properties of high-energy-density hydrocarbons based on 5-vinyl-2-norbornene. *Fuel*, 283. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2020.118935>
- Skoog, D. A., Holler, F. J., & Crouch, S. R. (2018). Instrumental Analysis Principles. In *Veronika R. Meyer*.
- Taylor, C. W., & Bowden, S. A. (2023). What about nitrogen? Using nitrogen as a carrier gas during the analysis of petroleum biomarkers by gas chromatography mass spectrometry. *Journal of Chromatography A*, 1697. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2023.463989>

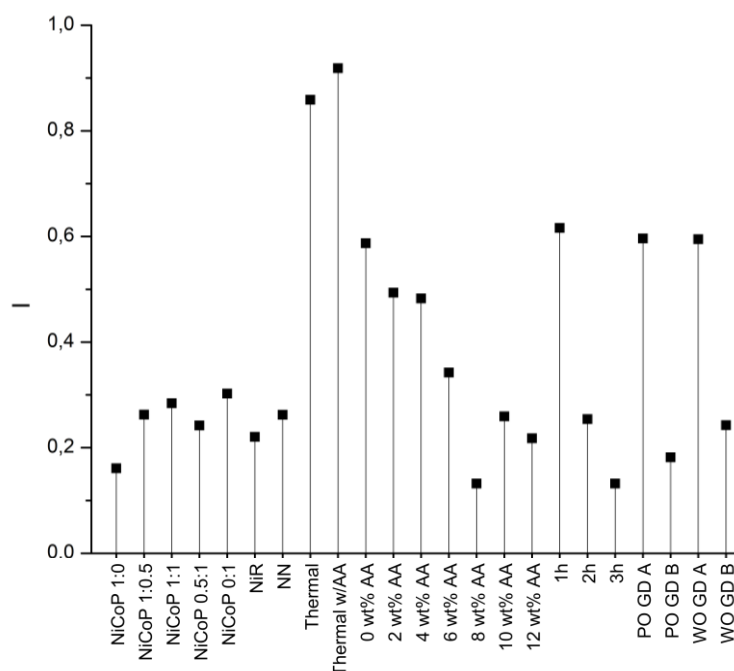
6. Anexos

ANEXO A. Diseño de experimentos para la producción de GD.

Fase de prueba/ optimización	Catalizador	AA (wt%)	Tiempo de reacción	Reúso del catalizador	Aceite empleado
Catalizador	NiCoP 1:0	10	3h	-	SO
	NiCoP 1:0.5	10	3h	-	SO
	NiCoP 1:1	10	3h	-	SO
	NiCoP 0.5:1	10	3h	-	SO
	NiCoP 0:1	10	3h	-	SO
	R	10	3h	-	SO
	N	10	3h	-	SO
AA wt%	Best	0	3h	-	SO
	Best	2	3h	-	SO
	Best	4	3h	-	SO
	Best	6	3h	-	SO
	Best	8	3h	-	SO
	Best	10	3h	-	SO
	Best	12	3h	-	SO
Tiempo de reacción	Best	Best	15min	-	SO
	Best	Best	30min	-	SO
	Best	Best	45min	-	SO
	Best	Best	1h	-	SO
	Best	Best	1h30min	-	SO
	Best	Best	2h	-	SO
	Best	Best	2h30min	-	SO
	Best	Best	3h	-	SO
Estabilidad del catalizador	Best	Best	Best	1	SO
	Best	Best	Best	2	SO
	Best	Best	Best	3	SO
Aceite empleado	Best	Best	Best	-	PO
	Best	Best	Best	-	WO

Descripción: En la tabla se muestran los experimentos planteados para la producción de GD según diferentes parámetros de optimización y otras variables como son el catalizador, el porcentaje másico de AA, el tiempo de la reacción, la estabilidad del catalizador y el aceite vegetal empleado. Los catalizadores R y N corresponden a las referencias sin pectina del catalizador más efectivo, sintetizadas con y sin el proceso de impregnación respectivamente. El término "Best" hace referencia a la condición más efectiva para cada variable determinada después de cada fase de prueba/optimización.

ANEXO B. Reducción del pico de ésteres en los experimentos



Intensidad de los picos de ésteres para los experimentos realizados

Los experimentos que tuvieron reducciones más altas tienen una intensidad (I) menor, y como es notable estos corresponden al del experimento utilizando el catalizador NiCoP 1:0 o NiP y con las condiciones optimizadas de cantidad de AA y tiempo de reacción (valores de 0.161 y 0.132 respectivamente), mientras que los de menor reducción corresponden a los experimentos térmicos (0.859 y 0.919). Esto concuerda con lo expuesto anteriormente y constituye una posible herramienta para medir la calidad de los productos obtenidos.

ANEXO C. Medición de la viscosidad y el punto de inflamabilidad del GD.

